

Lead-free and cadmium-free glass composition for glazing, enameling and decoration of glasses or glass-ceramics, and method for the production of glass-ceramics coated therewith

Publication number: DE19834801

Publication date: 2000-02-03

Inventor: MITRA INA (DE); SIEBERS FRIEDRICH (DE);
REICHERT JUTTA (DE); KRAUSE CORA (DE);
BECKER OTMAR (DE); BUG MICHAEL (DE)

Applicant: SCHOTT GLAS (DE)

Classification:


- International: C04B41/86; C03C3/091; C03C8/02; C03C8/06;
C03C8/14; C04B41/86; C03C3/076; C03C8/00; (IPC1-
7): C03C8/14; C03C3/091; C03C17/02

- european: C03C3/091; C03C8/02; C03C8/06; C03C8/14

Application number: DE19981034801 19980801

Priority number(s): DE19981034801 19980801

Also published as:

 EP0978493 (A1)
MXPA99007005 (A)
JP2000095540 (A)
CA2279785 (A1)
EP0978493 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE19834801

Abstract of corresponding document: **EP0978493**

A lead- and cadmium-free borosilicate glass, having a specified composition and having a low thermal expansion coefficient, is new. A low thermal expansion coefficient lead- and cadmium-free glass, for glass coating, enameling and decorating glasses or glass-ceramics, has the composition (by wt.) 0-6 % Li₂O, 0-5 % Na₂O, 0 to less than 2 % K₂O, 2-12 % Li₂O + Na₂O + K₂O, 0-4 % MgO, 0-4 % CaO, 0-4 % SrO, 0-1 % BaO, 0-4 % ZnO, 3 to less than 10 % Al₂O₃, 13-23 % B₂O₃, 50-65 % SiO₂, 0-4 % TiO₂, 0-4 % ZrO₂, 0-4 % F (substituting for oxygen) and up to 30 % firing temperature resistant pigment. An Independent claim is also included for processes for producing a glass-ceramic which is coated, enameled and decorated with the above glass.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 198 34 801 C 2

51 Int. Cl.⁷:
C 03 C 8/14
C 03 C 17/02
C 03 C 3/091
C 03 C 17/04

21 Aktenzeichen: 198 34 801.0-45
22 Anmeldetag: 1. 8. 1998
43 Offenlegungstag: 3. 2. 2000
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 8. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Schott Glas, 55122 Mainz, DE

72 Erfinder:

Mitra, Ina, Dipl.-Ing., 55271 Stackeden-Elsheim, DE;
Siebers, Friedrich, Dr., 55283 Nierstein, DE;
Reichert, Jutta, Dr., 82166 Gräfelfing, DE; Krause,
Cora, Dr., 76879 Essingen, DE; Becker, Otmar, Dr.,
63225 Langen, DE; Bug, Michael, Dr., 64287
Darmstadt, DE

66 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 197 21 737 C1
DE 195 12 847 C1
DE 42 01 286 C2
DE 42 41 411 A1
US 54 47 891
US 53 26 728
EP 02 20 333 B1
EP 07 76 867 A1
EP 07 71 765 A1
EP 05 09 792 A2
JP 09-30 834 A
JP 07-61 837 A

54 Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzung zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder
Glaskeramiken sowie Verfahren zur Herstellung einer damit beschichteten Glaskeramik

57 Blei- und cadmiumfreies Glas zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die nach der Kristallisation eine niedrige Wärmedehnung von weniger als $2 \times 10^{-6}/K$ zwischen 20 und 700°C aufweisen, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

| | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| Li ₂ O | 0-6 |
| Na ₂ O | 0-5 |
| K ₂ O | 0 - < 2 |
| $\Sigma Li_2O + Na_2O + K_2O$ | 2-12 |
| MgO | 0-4 |
| CaO | 0-4 |
| SrO | 0-4 |
| BaO | 0-1 |
| ZnO | 0 - < 3 |
| Al ₂ O ₃ | 3 - < 10 |
| B ₂ O ₃ | > 15-23 |
| SiO ₂ | 50-65 |
| TiO ₂ | 0-4 |
| ZrO ₂ | 0-4 |
| F | 0-4, im Austausch gegen Sauerstoff, |

mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes, wobei das Glas zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren sowohl zum Primär- als auch zum Sekundäreinbrand geeignet ist, und sowohl die vollflächige als auch die lichte Glasur-, Email- oder Dekorschicht nach dem Einbrand eine geringe Abrieauffälligkeit besitzt.

DE 198 34 801 C 2

DE 198 34 801 C 2

[0001] Die Erfindung betrifft blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die eine niedrige Wärmeausdehnung von weniger als $2 \times 10^{-6}/K$ zwischen 20 und 700°C aufweisen und sie betrifft Verfahren zur Herstellung einer mit diesen Glaszusammensetzungen versehenen Glaskeramik.

[0002] Übliche Glaskeramiken enthalten Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase, die für den niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten verantwortlich sind. Je nach Kristallphase und Kristallgröße können solche Glaskeramiken transparent, transluzent oder opak vorliegen. Die Einfärbung über Pigmente wird je nach gewünschter Anwendung, z. B. zur Erhöhung der Deckkraft oder zur Erzielung bestimmter Farbeindrücke, vorgenommen. Der gewünschte Farbeindruck kann aber auch über die Verwendung färbender Oxide, die sich im Glas lösen und somit eine gefärbte Glasur erzeugen, erreicht werden. Hauptsächliches Einsatzgebiet solcher Glaskeramiken mit niedriger Wärmeausdehnung sind temperaturwechselbeständige Laborgeräte, Kochgeschirre, Brandschutzgläser, Kaminsichtscheiben und besonders auch beheizbare Platten, z. B. Kochflächen.

[0003] Dekorüberzugsmassen werden im allgemeinen in die Kategorien "Glasuren" bzw. "Emails" eingeteilt. Die Glasuren bestehen in der Regel aus einem klaren oder eingefärbten Glas (Glasfluß), während Emails Überzugsmassen sind, die färbende, nichttransparente Materialien, wie Pigmente, enthalten. Als Pigmente können farbige, anorganische Verbindungen verwendet werden. Hierbei dürfen die Pigmente üblicherweise vom Glasfluß nicht oder nur geringfügig angegriffen werden.

[0004] Glasuren und Emails werden auch zum Beschichten und Veredeln von Glaskeramiken eingesetzt. Großflächige Beschichtungen dienen oft dem Schutz, z. B. vor chemischem oder physikalischem Angriff, der Abdeckung oder zur Erzielung eines gewünschten Aussehens. Dekorationen werden eingesetzt für Beschriftungen, zur Erzielung eines gewünschten Designs oder auch zur Unterstützung bestimmter, technischer Funktionen, etwa im Fall von Display-Fenstern oder der Markierung von Kochzonen.

[0005] Die Glasur oder das Email wird bei Temperaturen, die unterhalb des Erweichungspunktes des zu beschichtenden Gegenstandes liegen, eingebrannt, wobei die jeweilige Glaszusammensetzung der Glasur bzw. des Emails aufschmilzt und sich stabil mit der Oberfläche des Gegenstandes verbindet. Die Einbrenntemperaturen liegen in der Regel unterhalb des Erweichungspunktes des zu beschichtenden Gegenstandes, damit keine unkontrollierte Verformung auftreten kann. Der Brand dient auch der Verflüchtigung organischer Hilfsstoffe, die z. B. als Suspensionsmittel für den Auftrag der Glasur bzw. des Emails eingesetzt werden.

[0006] Bei einer Beschichtung von Glaskeramiken oder Gläsern mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich von ca. $4 \times 10^{-6}/K$ und größer ist es möglich, Glasuren oder Emails mit angepaßten Wärmeausdehnungskoeffizienten zu finden. Dabei wird nach dem Stand der Technik angestrebt, daß die Dekorüberzüge einen geringfügig niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen, als der zu beschichtende Gegenstand. Dadurch soll gewährleistet werden, daß die Glasur oder das Email beim Abkühlen nach dem Einbrand unter Druckspannung gerät und somit auf die Eigenschaften des Substrats keine negative, insbesondere die Festigkeit reduzierende Wirkung ausübt. Bei nichtangepaßten Wärmeausdehnungskoeffizienten werden sich beim Abkühlen Spannungen zwischen Dekorüberzug und Substrat ausbilden, wodurch Craqueles oder Risse entstehen, die bis in das Substratmaterial einlaufen können. Durch die Fehlanpassung werden die hervorgerufenen Spannungen die Haftfestigkeit verschlechtern. Bei größerer Fehlanpassung können die Dekorüberzüge sofort oder im Laufe der Zeit während des Gebrauchs vom Substrat abplatzen.

[0007] Probleme ergaben sich bisher bei der Glasur- bzw. Email-Dekoration von Glaskeramiken mit niedriger Wärmeausdehnung auf Basis von Hochquarz- oder Keatit-Mischkristallen, die durch thermische Behandlung, der sogenannten Keramisierung, eines geeigneten Ausgangsglases hergestellt werden. Solche Glaskeramiken zeichnen sich durch eine Wärmeausdehnung von kleiner $2 \times 10^{-6}/K$ im Temperaturbereich zwischen 20 und 700°C aus. Unter Berücksichtigung des Erweichungspunktes und der thermischen Beständigkeit dieser Glaskeramiken wird die Dekoration üblicherweise bei Temperaturen unter 1200°C erfolgen. Bei den Glaskeramiken wird das Einbrennen der Glasur bzw. des Emails vorzugsweise während des Keramisierungsprozesses durchgeführt, d. h. die Dekorüberzüge werden auf das Grünglas aufgebracht und während der Keramisierung eingebrannt (Primäreinbrand). Bei einer zweiten Dekoration oder aus fertigungstechnischen Gründen, wie z. B. bei kleinen Losgrößen, ist es fallweise wünschenswert, wenn das Einbrennen der Dekore in einer der Keramisierung nachgeschalteten, zweiten Temperaturbehandlung (Sekundäreinbrand) auf die bereits keramisierte Glaskeramik erfolgen kann. Wirtschaftlich vorteilhaft wäre es, wenn sich mit einer Email-, Glasur- oder Dekorzusammensetzung die gewünschten Eigenschaften sowohl im Primär- als auch im Sekundäreinbrand darstellen ließen. Für solche Glaskeramiken mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten sind bisher keine wirtschaftlich herstellbaren Dekorüberzüge mit angepaßtem Wärmeausdehnungskoeffizienten verfügbar. Man hat auf verschiedenen Wegen versucht, dieses Problem der Fehlanpassung zu lösen, um das Auftreten gravierender Nachteile bei den gewünschten Eigenschaften zu umgehen.

[0008] Insbesondere bei vollflächigen Beschichtungen oder dichten Dekorationen tritt die Erniedrigung der Biegezugfestigkeit als gravierender Nachteil zutage. Die Erniedrigung der Biegezugfestigkeit beruht zum einen auf der infolge der Fehlanpassung unvermeidlichen Ausbildung von Spannungen zwischen Dekor und Substrat und zum anderen darauf, daß für die Haftung des Dekors auf dem Substrat eine gewisse Anlösung des Substrats durch das Dekor und die Ausbildung einer Reaktionsschicht erforderlich ist. Es ist möglich, dieses Problem der Erniedrigung der Biegezugfestigkeit durch eine sehr leichte Dekoration zu umgehen, jedoch sind damit vollflächige Beschichtungen zur Erzielung eines Schutzes oder dichtere Dekorationen als Designausführung nicht möglich. Für eine ausreichende Biegezugfestigkeit beim Handling, Einbau und späteren Gebrauch der dekorierten Glaskeramiken wird eine mittlere Biegezugfestigkeit größer als 30 MPa als notwendig angesehen.

[0009] Beispielsweise durch Aufbringen von Dekorüberzügen mit geringen Schichtdicken können die resultierenden Spannungen auch bei Fehlanpassungen der Wärmeausdehnungskoeffizienten verringert werden. Dies bedeutet aber auch, daß die Farbwirkung (Deckkraft, Farbeindruck) sowie die Schutzwirkung erheblich eingeschränkt werden können.

[0010] Gegenüber dichter oder vollflächiger Dekorierung stellt sich die Abriebauffälligkeit von lichten Dekorierungen problematisch dar, da lichte Dekorpartien bei Beanspruchung verhältnismäßig höher belastet werden als dichte Ausführungen. Die gestalterischen Designfreiheiten, z. B. bei dezenter Dekorierung mit dünnen Linien und Punkten, sind somit stark eingeschränkt.

[0011] Bisher zum Überzug und/oder zur Dekorierung von Glaskeramiken mit niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten verwendete Glasuren und Emails enthalten häufig Blei und z. T. auch Cadmium. Neben seiner günstigen Wirkung hinsichtlich einer Erniedrigung der Einbrenntemperaturen erlaubt es die Verwendung von Blei und Cadmium, gut haftende Dekorüberzüge zu realisieren, obwohl der Wärmeausdehnungskoeffizient in der Größenordnung von $5 \times 10^{-6}/K$ bis sogar $10 \times 10^{-6}/K$ liegt. Die Ursache, warum diese Fehlanpassungen zwischen Dekorüberzug und Glaskeramik-Substrate ohne Schaden toleriert werden, wird der Plastizität bleihaltiger Flüsse zugeschrieben. Zusätze aus Blei und Cadmium sind darüber hinaus günstig für die Festigkeit dekorierter Glaskeramiken und verleihen den Glasflüssen und Emails eine vergleichsweise gute chemische Beständigkeit gegenüber schwachen Säuren und Basen, wie sie im Haushalt oder auch der Industrie als Reinigungsmittel eingesetzt werden oder in Lebensmitteln vorkommen.

[0012] Trotz dieser günstigen Eigenschaften bleihaltiger Beschichtungen dürfen Glasuren und Emails heute wegen der ungünstigen, toxikologischen Eigenschaften von Blei und Cadmium diese Elemente nicht mehr enthalten. In der Literatur sind daher bereits verschiedene Wege vorgeschlagen worden, um Glaskeramiken mit niedriger Wärmeausdehnung ohne die Verwendung von Blei- oder Cadmiumverbindungen zu beschichten.

[0013] In der deutschen DE 42 41 411 A1 wird versucht, das Problem der Fehlanpassung zwischen Glaskeramik-Substrat und Dekorschicht durch Zusatz von chemisch inerten, optisch inaktiven, elastischen, anorganischen Stoffen zu lösen. Solche Zusätze bestehen z. B. aus Glimmerblättchen, die dem Dekorüberzug eine gewisse Plastizität verleihen. Durch diese Zusätze sind haftere und abriebarme Dekorüberzüge realisierbar. Nachteilig ist die aufwendigere Herstellung der Dekorüberzüge sowie eine nicht immer gewünschte Beeinflussung von Farbton und Reflexion der Überzüge.

[0014] Aus der deutschen DE 42 01 286 C2 ist die Verwendung von blei- und cadmiumfreien Glaszusammensetzungen zum Glasieren und Emailieren von Gläsern und Glaskeramiken mit einer Wärmeausdehnung von weniger als $5,0 \times 10^{-6}/K$ bekannt. Die vorgeschlagenen Zusammensetzungen enthalten Li_2O 0–12 Gew.-%, MgO 0–10 Gew.-%, CaO 3–18 Gew.-%, B_2O_3 5–25 Gew.-%, Al_2O_3 3–18 Gew.-%, Na_2O 3–18 Gew.-%, K_2O 3–18 Gew.-%, BaO 0–12 Gew.-%, SiO_2 25–55 Gew.-%, TiO_2 0–5 Gew.-% und ZrO_2 0–<3 Gew.-%.

[0015] Die relativ hohen Gehalte an Alkalien und Erdalkalien, hier besonders K_2O und CaO , gestatten es, Dekorüberzüge mit guter Haftfestigkeit zu realisieren. Nachteilig sind die hohen Alkali- und Erdalkali-Gehalte für die chemische Beständigkeit gegenüber Säuren und im Hinblick auf die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken. Die beschriebenen, relativ hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen $10,18$ bis $13,13 \times 10^{-6}/K$ werden ebenfalls durch die hohen Alkaligehalte hervorgerufen.

[0016] Die US-PS 5,326,728 beansprucht eine bleifreie Fritte mit SiO_2 35–50 Gew.-%, B_2O_3 23–30 Gew.-%, Al_2O_3 10–22 Gew.-%, Li_2O 1–3 Gew.-%, Na_2O 0–3 Gew.-%, K_2O 2–5 Gew.-%, CaO 1–5 Gew.-%, TiO_2 0–2 Gew.-%, und ZrO_2 0–5 Gew.-%, wobei die Summe $Li_2O + Na_2O + K_2O$ kleiner 8 Gew.-% und die Summe $CaO + MgO + ZnO + BaO + SrO$ kleiner 7 Gew.-% ist. Auch bei diesen Zusammensetzungen sind Zusätze von K_2O und CaO erforderlich, um ausreichende Haftfestigkeiten trotz der Fehlanpassung zu erreichen. Für hohe Ansprüche an die Säurebeständigkeit und die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken sind diese Zusammensetzungen aber oft nicht ausreichend. Insbesondere die Anwesenheit von K_2O in Mengen > 2 Gew.-% hat sich als äußerst schädlich für die Biegezugfestigkeit dekorierte Glaskeramiken erwiesen. Das Kalium-Atom ist sehr mobil beim Einbrand des Dekors und reichert sich in der Nähe der Reaktionsschicht zwischen Glaskeramik und Dekor an. Dadurch werden zusätzliche Spannungen erzeugt, die die Biegezugfestigkeit deutlich erniedrigen. Die Anwesenheit von K_2O in Gehalten von 2 Gew.-% und größer gestattet zwar die Anwendung in Form lichter Dekorausführungen. Vollflächige Beschichtungen zum Schutz oder dichte Dekorierungen zur Erzielung von gewünschten ästhetischen Designausführungen sind damit jedoch nur eingeschränkt realisierbar. Die Begrenzung des Glasbildners SiO_2 auf maximal 50 Gew.-% in der Glasur ist ebenfalls nicht förderlich für das Erreichen einer hohen, chemischen Beständigkeit und hohen Festigkeit des dekorierten Gegenstandes. Der relativ hohe Anteil an Al_2O_3 hat eine hohe Einschmelztemperatur zur Folge.

[0017] Die Glasuren nach EP 0 771 765 A1 setzen sich aus 30–94 Gew.-% Glasfritte, 5–69 Gew.-% TiO_2 -Pulver und 0,05–34 Gew.-% Pigment zusammen. Dabei sind die BaO -Gehalte von 1–10 Gew.-% toxikologisch unerwünscht. Das zugesetzte TiO_2 -Pulver muß besonderen Bedingungen, insbesondere Mahlfineinheit, genügen und bedeutet für den Gesamtprozeß der Glasurherstellung zusätzlichen Aufwand, den es zu vermeiden gilt. Aufgrund der Farbwirkung von TiO_2 – als Weißpigment – bedingt der Einsatz von TiO_2 eine Einschränkung in der farblichen Gestaltungsmöglichkeiten, insbesondere bei dunklen Farben.

[0018] Die Glasuren nach EP 0 776 867 A1 enthalten neben 40–98 Gew.-% Glasfritte und 1–55 Gew.-% Pigmente fakultativ einen zusätzlichen Füllstoff bis zu 54 Gew.-%, der in JP 7-61837 A zwingend zu 0,1–20 Gew.-% enthalten ist. Dieser Füllstoff besteht im wesentlichen aus den hochschmelzenden ZrO_2 und/oder $ZrSiO_4$, die neben dem zusätzlichen Verarbeitungsaufwand bei der Glasurherstellung ein zügiges und gleichmäßiges Aufschmelzen der Glasur behindern. Die mit dem Einsatz von ZrO_2 und/oder $ZrSiO_4$ verbundene Färbung ist oft nicht erwünscht. Im Gegenzug zur Verwendung hochschmelzender Füllstoffe wird in der Glasfritte nach EP 0 776 867 A1 ein relativ hoher Na_2O -Gehalt von 5,1–15 Gew.-% eingesetzt, der der chemischen Beständigkeit der Glasur abträglich ist.

[0019] In der japanischen Schrift JP 9-30834 A werden Dekore beschrieben, die neben 55–95 Gew.-% Glasfritte und 1–45 Gew.-% Pigment Füllstoffe bis zu 20 Gew.-% enthalten. In der Glasfritte sind 5–35 Gew.-% Bi_2O_3 enthalten, die zu einer teuren Glasur führen, da die Rohstoffe für Bi_2O_3 sehr teuer sind.

[0020] Bei der EP 0 509 792 A2 handelt es sich ebenfalls um eine Glasur aus dem Alkali-Erdalkali-Bor-Aluminium- SiO_2 -System. Die Anwendung betrifft die Beschichtung von keramischen Körpern, wobei die Glasuren in der thermischen Ausdehnung ebenfalls an das keramische Substrat angepaßt sind. Weiterhin benötigen die angeführten Zusammensetzungen Einbrenntemperaturen von 950–1250°C. Es handelt sich demzufolge um Zusammensetzungen, die in ihrer Viskosität zäh sind.

- [0021] In der Patentschrift DE 197 21 737 C1 werden blei- und cadmiumfreie Gläser zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken beschrieben. Die Glaszusammensetzung besteht aus Li_2O 0-5 Gew.-%, Na_2O 0-5 Gew.-%, K_2O < 2 Gew.-%, MgO 0-3 Gew.-%, CaO 0-4 Gew.-%, SrO 0-4 Gew.-%, BaO 0-4 Gew.-%, ZnO 0-4 Gew.-%, B_2O_3 15-27 Gew.-%, Al_2O_3 10-20 Gew.-%, SiO_2 43-58 Gew.-%, TiO_2 0-3 Gew.-%, ZrO_2 0-4 Gew.-%, Sb_2O_3 0-2 Gew.-% und F 0-3 Gew.-% im Austausch gegen Sauerstoff. Der relativ hohe Anteil Al_2O_3 bedingt eine verminderte Abriebfestigkeit der offenbaren Gläser.
- [0022] Die DE 195 12 847 C1 hat Zusammensetzungen zur Verwendung in Glasuren und Emails zum Ziel, die über die Anpassung der thermischen Ausdehnung an das Glassubstrat die Realisierung dicker Schichten mit guter Farbwirkung erlauben. Von der thermischen Ausdehnung her sind die Gläser an Kalknatronglas mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $8-9 \times 10^{-6}/\text{K}$ angepaßt. Sämtliche Verarbeitungstemperaturen V_A der Anwendungsbeispiele liegen unterhalb 730°C , da die Einbrandtemperaturen wegen der Verformung des Glassubstrates unterhalb 700°C liegen sollen. Die Erfahrung besagt nun aber, daß es einen allgemeinen Zielkonflikt zwischen niedriger Einbrandtemperatur und chemischer Beständigkeit der Glasuren gibt. Mit Glaszusammensetzungen, die über eine solch notwendigerweise niedrige Einbrandtemperatur verfügen, lassen sich nicht die für die Glaskeramik-Beschichtung erforderlichen, guten chemischen Beständigkeiten erreichen.
- [0023] In den zitierten Schriften wird zuerst eine Glasfritte durch das Aufmahlen des erschmolzenen Glases hergestellt.
- [0024] Durch Mahlung z. B. in Kugelmøhlen wird eine Glasfritte mit einem mittleren Korndurchmesser kleiner $10 \mu\text{m}$, bevorzugt kleiner $5 \mu\text{m}$ bzw. um $4-5 \mu\text{m}$ oder sogar $1-3 \mu\text{m}$ (DE 42 01 268 C2) hergestellt. Die Glasfritte wird ggf. mit handelsüblichen Pigmenten, Füll- und Zusatzstoffen versetzt und zu einer Masse mit der bestimmter Konsistenz verarbeitet, die für das gewählte Beschichtungs- oder Auftragsverfahren erforderlich ist.
- [0025] In den zitierten Schriften wird der direkte Siebdruck als eines von mehreren Verfahren gewählt.
- [0026] Siebdruckfähige Pasten werden mit Hilfe von Suspendier- und Lösungsmitteln, z. B. Ethylzellulose und Siebdruckmedien, z. B. auf Basis von Fichtenöl, hergestellt. Die eingestellte Konsistenz der Paste bestimmt u. a. die Schichtdicke des Dekores nach dem Einbrand.
- [0027] In den zitierten Schriften liegt die Spannbreite zwischen Mindest- und Höchstdicke der Schicht von $0,2$ bis $20 \mu\text{m}$ (EP 0 776 867 A1).
- [0028] Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die nach der Kristallisation eine niedrige Wärmeausdehnung von $< 2 \times 10^{-6}/\text{K}$ zwischen 20 und 700°C aufweisen, vorzustellen, die allen Anforderungen genügen. Die Glaszusammensetzungen sollen insbesondere in einem niedrigen und relativ breiten Temperaturbereich problemlos verarbeitet werden können und darüber hinaus Glasuren bzw. Emails liefern, die für den Gebrauch im technischen und häuslichen Bereich sehr gute Eigenschaften bezüglich Haftfestigkeit, chemischer Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen, Glanz und Fleckunempfindlichkeit zeigen. Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung, daß die mit den Glaszusammensetzungen dekorierten Glaskeramiken sowohl in dichter als auch in lichter Dekorausführung eine geringe Abriebauffälligkeit besitzen, um für das Design gestalterische Freiheiten zu bieten. Ferner sollen die mit den Glaszusammensetzungen dekorierten Glaskeramiken hohe Festigkeiten besitzen. Der Einbrand auf die Gläser und Glaskeramiken, die Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase enthalten und eine niedrige Wärmedehnung von $< 2 \times 10^{-6}/\text{K}$ aufweisen, soll sowohl mit dem Keramisierungsprozeß (Primäreinbrand) als auch auf dem bereits umgewandelten Trägermaterial (Sekundäreinbrand) erfolgen.
- [0029] Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 beschriebene Glaszusammensetzung gelöst.
- [0030] Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung die Eigenschaften der PbO - und CdO -haltigen Glaszusammensetzungen bezüglich Haftfestigkeit, chemischer Beständigkeit, Festigkeit und geringer Abriebauffälligkeit erreicht. Bei vollflächig dekorierten Glaskeramiken erreicht die Biegezugfestigkeit nach dem Einbrand Werte größer als 30 MPa . Darüber hinaus ergeben sich sogar Vorteile hinsichtlich geringerer Fleckempfindlichkeit gegenüber Kontamination. Bei der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung werden viskositätsabsenkende Komponenten, wie Alkalien, B_2O_3 sowie ggf. Erdalkalien, ZnO und F in relativ engen Grenzen mit Oxiden kombiniert, die am Aufbau des Glasnetzwerks beteiligt sind, insbesondere SiO_2 , Al_2O_3 ggf. mit geringen Anteilen an TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 oder P_2O_5 .
- [0031] Die Summe der Alkalien Li_2O , Na_2O und K_2O soll zwischen 2 bis 12 Gew.-% liegen. Der Zusatz von Alkalien ist erforderlich, um die gewünschten, niedrigen Einbrenntemperaturen zu erreichen. Neben der viskositätsabsenkenden Wirkung sind die Alkalien auch in hohem Maße für den Glanz der aufgetragenen Dekorschicht verantwortlich. Höhere Alkaligehalte verschlechtern die Säurebeständigkeit der aufgetragenen Schichten. Auch wirken sich höhere Alkaligehalte negativ auf die Festigkeit der beschichteten Glaskeramiken aus. Die thermische Ausdehnung des Glases wird deutlich erhöht. Der Li_2O -Gehalt ist auf 6 Gew.-% und der Na_2O -Gehalt ist auf 5 Gew.-% begrenzt. Der K_2O -Gehalt muß unter 2 Gew.-% betragen. K_2O ist günstig für die Haftfestigkeit der aufgetragenen Dekorschichten, ist aber weniger wirksam hinsichtlich der Absenkung der Viskosität. Ganz besonders negativ wirken sich höhere K_2O -Gehalte auf die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken aus. Bevorzugt wird ein Li_2O -Gehalt von 1 bis $5,8$ Gew.-% sowie ein Gesamtalkaligehalt von 2 bis 10 Gew.-%.
- [0032] Der B_2O_3 -Gehalt liegt zwischen > 15 und 23 Gew.-%. B_2O_3 -Zusätze sind erforderlich, um die Glasschmelze gegenüber unerwünschter Entglasung zu stabilisieren. B_2O_3 senkt die Viskosität des Glases und ermöglicht das Einbrennen bei niedrigen Temperaturen. B_2O_3 beeinflusst ferner den Glanz positiv. Bei höheren B_2O_3 -Gehalten als 23 Gew.-% verschlechtert sich die Säurebeständigkeit der Beschichtung. Geringere Gehalte als > 15 Gew.-% führen zu einem unzureichenden Viskositätsverhalten sowie einer verminderten Abriebfestigkeit. Besonders günstige Eigenschaften erhalten Glaszusammensetzungen mit einem B_2O_3 -Gehalt von 18 bis 23 Gew.-%.
- [0033] SiO_2 und in geringerem Umfang Al_2O_3 sind Hauptbestandteile des erfindungsgemäßen Glases. SiO_2 ist als Netzwerkbildner verantwortlich für die Stabilität, die chemische Beständigkeit und die Festigkeit. Der SiO_2 -Gehalt liegt zwischen 50 und 65 Gew.-%. Höhere SiO_2 -Gehalte sind ungünstig wegen ihrer viskositäts erhöhenden Wirkung; sie ver-

hindern das Glatfließen der Beschichtung beim Einbrennen und erhöhen die Einschmelztemperatur. Unterhalb von 50 Gew.-% ist die Säurebeständigkeit der Glaszusammensetzung zu gering. Bevorzugt wird ein SiO_2 -Gehalt zwischen 51 bis 65 Gew.-%. SiO_2 wirkt sich günstig auf die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken aus. Der Al_2O_3 -Gehalt liegt zwischen 3 und < 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 bis < 10 Gew.-%. Al_2O_3 fördert die Stabilität des Glases und die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken. Geringere Gehalte als 3 Gew.-% weisen unzureichende Festigkeitswerte auf. Höhere Gehalte an Al_2O_3 verschlechtern den Glanz; insbesondere erhöhen Gehalte über 10 Gew.-% die Viskosität des Glases merklich, was sich insbesondere beim Sekundäreinbrand negativ auswirkt. Für das zügige Aufschmelzen der Glasschicht und die ausreichende Ausbildung der Reaktionsschicht zwischen Glasur und Trägermaterial ist beim Verfahren des Sekundäreinbrandes eine relativ niedrige Viskosität des Glases erforderlich. Überraschend wird gefunden, daß mit Al_2O_3 -Gehalten < 10 Gew.-% auch bei lichter Dekoration eine geringe Abriebauffälligkeit darzustellen ist. [0034] Besonders günstige Eigenschaften erhalten Glaszusammensetzungen mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 5 bis < 10 Gew.-%.

[0035] Zusätze von Erdalkalien unterstützen die viskositätsabsenkende Wirkung der Alkalien. Glanz und Haftfestigkeit werden sogar verbessert. Als Zusätze sind maximal je 4 Gew.-% MgO , CaO und SrO sowie aus toxikologischen Gründen maximal 1 Gew.-% BaO zulässig. Werden die angeführten Obergrenzen überschritten, verschlechtern sich Säurebeständigkeit und Festigkeit in unzulässiger Weise. In bevorzugter Form liegt die Summe der Erdalkalien bei 1 bis 9 Gew.-%.

[0036] Zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens und des Abriebs kann die Glaszusammensetzung maximal < 3 Gew.-% ZnO enthalten. Ein zu hoher ZnO -Gehalt führt allerdings zu einer Verschlechterung der Festigkeit.

[0037] Zur Verbesserung der Säurebeständigkeit kann das Glas ferner noch TiO_2 in Mengen zwischen 0 und 4 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 bis 3 Gew.-%, enthalten. Höhere TiO_2 -Gehalte gefährden die Stabilität des Glases. ZrO_2 kann in Mengen bis zu 4 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-% im Glas enthalten sein. ZrO_2 -Zusätze fördern die chemische Beständigkeit gegenüber Laugen und die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken. Höhere Gehalte verschlechtern den Abrieb und gefährden die Stabilität des Glases gegenüber Entglasung.

[0038] Das Glas kann weiterhin Zusätze von Fluor in Höhe von bis zu 4 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-%, enthalten. Der Zusatz von F verringert die Viskosität und damit die Einbrenntemperatur. Fluor-Ionen ersetzen eine entsprechende Menge von Sauerstoff-Anionen im Glasgerüst. Höhere Gehalte verschlechtern jedoch die Säurebeständigkeit des Glases. Als weitere Zusätze können La_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 und P_2O_5 in dem Glas vorhanden sein. Die maximale Menge der einzelnen Oxide soll 3 Gew.-% nicht überschreiten, Kommen mehrere dieser Oxide gemeinsam zur Anwendung, so soll die Summe der Gehalte dieser Oxide aber 5 Gew.-% nicht überschreiten. SnO_2 -Zusätze verbessern die chemische Beständigkeit, führen jedoch zu einer Erhöhung der Viskosität. La_2O_3 und P_2O_5 verbessern die Schmelzbarkeit; höhere Gehalte gefährden jedoch die Entglasungsstabilität und die chemische Beständigkeit. Sb_2O_3 -Zusätze sind bis zu 3 Gew.-% zulässig und fördern die Haftfestigkeit der Dekorüberzüge. Höhere Gehalte sind toxikologisch unerwünscht und verschlechtern die Säurebeständigkeit.

[0039] Die Aufgabe der Erfindung wird besonders gut durch eine Glaszusammensetzung (in Gew.-%) gelöst, deren Gehalt an Li_2O zwischen 3 und 5,5, an Na_2O zwischen 0 und 4,5, an K_2O zwischen 0 und < 2 (Summe der Alkalien Li_2O , Na_2O , K_2O zwischen 3 und 10), an MgO zwischen 0 und 2,5, an CaO zwischen 0,5 und 3,5, an SrO zwischen 0,5 und 3,5, an ZnO zwischen 1,5 und < 3, an B_2O_3 zwischen 18 und 23, an Al_2O_3 zwischen 5 und < 10, an SiO_2 zwischen 53 und 62, an ZrO_2 zwischen 0,5 und 2,5 und an F im Austausch gegen O zwischen 0 und 2,5 liegt.

[0040] Glaspulver aus Gläsern der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können problemlos mit Pigmenten bis zu einem Anteil von 30 Gew.-% Pigment vermischt und dann zur Herstellung farbiger Überzüge, Emails und/oder Dekore verwendet werden. Als Pigmente werden dabei übliche, anorganische Materialien benutzt, die bei Brenntemperaturen gegenüber der Glaszusammensetzung im wesentlichen beständig sind. Durch gezielte Zugabe färbender Oxide, die sich in dem Glas lösen, kann die Glasur aber auch in sich gefärbt werden.

[0041] Die erfindungsgemäßen Gläser werden zuerst homogen erschmolzen, und aus dem gebildeten Glas wird dann durch Mahlen ein Glaspulver mit einer mittleren Korngröße von < 10 μm , bevorzugt < 5 μm , hergestellt. Ausgehend von dem so erhaltenen Glaspulver werden dann, ggf. nach Zugabe entsprechender Pigmente, die zu dekorierenden Glaskeramiken beschichtet. Bei der Beschichtung werden allgemein bekannte technische Verfahren wie z. B. Tauchen, Spritzen, Siebdrucken usw. eingesetzt. Die Verarbeitung erfolgt unter Zusatz üblicher, organischer Hilfsstoffe und/oder geeigneter Suspendiermittel. Zum Beispiel wird beim Siebdrucken das Pulver mit einem Siebdrucköl vermischt, die Paste mit einem Dreiwälzenstuhl homogenisiert und dann im direkten Siebdruck oder nach dem Abziehbildverfahren (indirekter Siebdruck) aufgetragen. Alternativ erlaubt das Vermischen mit thermoplastischen Hilfsstoffen einen Siebdruck unter Wärmeeinwirkung. Nach dem Einbrennen auf der zu dekorierenden Glaskeramik erhält man Schichten, deren Dicken üblicherweise zwischen 1 und 9 μm liegen. Die zu beschichtenden Glaskeramiken liegen sowohl im glasigen Ausgangszustand als auch im keramisierten Endzustand vor. Das Einbrennen der Glasur- bzw. Emailsichten wird sowohl während des Keramisierungsprozesses (Primäreinbrand) als auch auf dem bereits umgewandelten Trägermaterial (Sekundäreinbrand) durchgeführt. Die Zusammensetzungen der zu beschichtenden Glaskeramiken und der Keramisierungsprozeß werden in der Literatur z. B. in der EP 220 333 B1 beschrieben. Die Keramisierung erfolgt, je nachdem ob Hochquarz- oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase gewünscht ist, im Temperaturbereich von 800–950°C bzw. 900–1200°C. Für das Erzielen einer ausreichenden Kristalldichte wird üblicherweise vor der Keramisierung eine Keimbildung bei Temperaturen zwischen 650 und 800°C vorgeschaltet. Besonders günstige Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Gläsern hergestellten, beschichteten Glaskeramiken erhält man dann, wenn man aus dem angegebenen Zusammensetzungsbereich Gläser auswählt, deren Transformations-, Erweichungs- und Verarbeitungstemperaturen deutlich höher liegen, als es dem bisherigen Stand der Technik entspricht. So liegen die Transformationstemperaturen (T_g) bei 400–650°C, insbesondere bei 425–590°C, die Erweichungstemperaturen (E_w) bei 580–830°C, insbesondere bei 600–780°C und die Verarbeitungstemperaturen (V_A) bei 840–1100°C, insbesondere bei 850–1050°C. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten α zwischen 20–300°C liegen bei 3,5 bis $8 \times 10^{-6}/\text{K}$, bevorzugt bei 4,0 bis $7,5 \times 10^{-6}/\text{K}$. Die relativ hohen Temperaturen für T_g , E_w , V_A wirken sich besonders günstig auf die thermische Beständigkeit der Dekorüberzüge

aus. So zeigt sich auch nach 75 Stunden bei 670°C praktisch keine visuell wahrnehmbare Farbveränderung.

- [0042] Mit den erfindungsgemäßen Gläsern können auf Glaskeramik-Substraten Dekorüberzüge erzeugt werden, die bezüglich Glanz und Abriebbeständigkeit bisherigen PbO- und CdO-haltigen Gläsern entsprechen. Bezüglich thermischer Beständigkeit und Fleckunempfindlichkeit sind die erfindungsgemäßen Gläser den PbO- und CdO-haltigen Gläsern sogar überlegen. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Gläser besteht in ihrer ausgezeichneten Haftung, trotz der sehr großen Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen Dekorüberzug und Glaskeramik-Substraten sowie guter, chemischer Beständigkeit und in der hohen Festigkeit der damit beschichteten Glaskeramiken. Selbst bei größeren Schichtdicken der Dekorüberzüge z. B. bis 9 µm zeigen sich auch bei Temperaturschock keine Abplatzungen von der Glaskeramik, wobei große Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen Dekorüberzug und Glaskeramik toleriert werden. Diese gute Haftung wird über längere Zeiträume im praktischen Einsatz, verbunden mit extremen Temperaturwechseln, beibehalten. Die chemische Beständigkeit und hier besonders die Beständigkeit gegenüber Säuren ist gegenüber bisherigen, bleifreien Zusammensetzungen vorteilhaft. Die Festigkeit der mit den erfindungsgemäßen Gläsern beschichteten Glaskeramiken ist besonders bei dichten Dekorausführungen gegenüber bisherigen, bleifreien Zusammensetzungen deutlich verbessert. Vollflächig dekorierte Glaskeramik-Produkte besitzen nach dem Einbrand Biegezugfestigkeiten größer als 30 MPa.
- [0043] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Gläser besteht darin, daß der Einbrand zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Trägern aus Glaskeramiken, sowohl zusammen mit dem Keramisierungsprozeß (Primäreinbrand), als auch auf bereits in Glaskeramik mit niedrigem Ausdehnungsverhalten umgewandelte Träger (Sekundäreinbrand) vorgenommen werden kann.
- [0044] Der nachgeschaltete Einbrand auf bereits in Glaskeramik umgewandelte Träger läuft üblicherweise bei Prozeßtemperaturen zwischen 800°C und 1200°C, bei Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als Hauptkristallphase üblicherweise zwischen 800°C und 950°C ab.
- [0045] Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird das Erweichungsverhalten des Dekorglases bzw. Emails so eingestellt, daß bei den jeweiligen Prozeßtemperaturen ein glattes Aufschmelzen einerseits und andererseits eine ausreichende Standfestigkeit zur Erhaltung der Konturschärfe des aufgetragenen Designs sichergestellt ist.
- [0046] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Gläser besteht in der geringen Abriebauffälligkeit dieser Dekore nicht nur in vollflächiger sondern auch in lichterer Dekorierung, wie z. B. Punkte und unregelmäßigen Strukturen, so daß die gestalterischen Freiheiten für das Design erweitert werden.
- [0047] Die vorliegende Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht:
- [0048] Tabelle 1 enthält 7 unterschiedliche Glaszusammensetzungen in Gew.-% und die dazugehörigen Meßgrößen, die die Viskosität kennzeichnen, wie Transformationstemperatur (T_g in °C), Erweichungstemperatur (E_w in °C), die Verarbeitungstemperatur (V_A in °C) sowie den Wärmeausdehnungskoeffizienten α zwischen 200 und 300°C in $10^{-6}/K$. Die Glaszusammensetzungen 6 und 7 liegen außerhalb des erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereichs und sind zu Vergleichszwecken mit aufgeführt.
- [0049] Die Gläser gemäß den Zusammensetzungen 1 bis 7 werden zu Pulvern mit einer mittleren Korngröße von 0,8 bis 3 µm vermahlen. Das so erhaltene Pulver wird gemäß Tabelle 2 (Beispiele 1–10 Primäreinbrand und 11–21 Sekundäreinbrand) mit handelsüblichen Pigmenten für Weiß, Grün, Blau, Braun und Schwarz der Firma Cookson-Matthey oder einem Weiß-Pigment der Firma Bayer (weiß_B), vermischt und unter Zusatz von Siebdrucköl auf Fichtenölbasis zu einer Siebdruckpaste verarbeitet. Es werden Viskositäten zwischen 1 und 7 Pa · s mit einem Brookfield-Rheometer gemessen. Mit den erhaltenen Pasten werden zu Glaskeramiken umwandelbare Ausgangsgläser bzw. bereits keramisiertes Trägermaterial (gem. EP 220 333 B1) bedruckt. Die durchgeführten Siebdrucke beinhalten sowohl verschiedene Dekorausführungen als auch vollflächig bedruckte Prüfmuster. Dabei wird ein Sieb der Maschenweite 150 T verwendet. Die Beschichtungen werden in einem kontinuierlichen Fertigungssofen oder einem Laborofen eingebrannt. Dabei findet in den Beispielen 1 bis 10 auch die Keramisierung des Ausgangsglases in eine Glaskeramik statt.
- [0050] In Beispiel 8 erfolgt der Dekoreinbrand bei Temperaturen zwischen 1060 und 1140°C. Das Trägermaterial in den Beispielen 11 bis 19 und 21 wird vor der Dekorierung nach dem in EP 220 333 B1 beschriebenen Verfahren der Wärmebehandlung zwischen 680°C und 920°C in eine Glaskeramik umgewandelt. In Beispiel 20 erfolgt die Umwandlung in Glaskeramik zwischen 1060°C und 1140°C. Der Dekoreinbrand in den Beispielen 11 bis 18 sowie 20 und 21 erfolgt bei einer Temperatur zwischen 840°C und 920°C. Der Dekoreinbrand in Beispiel 19 erfolgte bei Temperaturen zwischen 1060°C und 1140°C.
- [0051] Die Beispiele 9, 10 und 21 mit Glas Nr. 6 und Nr. 7 liegen außerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereichs; sie erfüllen mindestens eine der genannten Eigenschaften nicht.
- [0052] Nach dem Einbrand werden Schichtdicken in der Größenordnung 2,5 bis 4,5 µm gemessen.
- [0053] Die Haftfestigkeit wird mittels transparentem Klebeband (Tesa[®] Typ 104, Fa. Beiersdorf) ermittelt; Nach dem Anreiben auf die Dekorschicht und ruckartigem Abreißen wird beurteilt, ob und wieviele Dekorpartikel am Klebefilm anhaften. Die Prüfung gilt bei keinen oder nur sehr wenigen am Klebefilm anhaftenden Partikeln als bestanden (= in Ordnung, i. O.).
- [0054] Die Biegefestigkeit wird nach der Doppelringmethode gemäß DIN 52300, Teil 5 an Probestücken mit einer Abmessung von 100 × 100 mm² bestimmt, die in der Mitte in einer Fläche von 50 × 50 mm² vollflächig beschichtet sind. Der Mittelwert der Festigkeit bei mindestens 12 Proben wird angegeben.
- [0055] Die Abriebauffälligkeit wird an einem dekorierten Träger folgendermaßen getestet:
- [0056] Neben der vollflächigen Dekorierung werden leichte Prüfaster mit Punkten von 1 mm Durchmesser und unregelmäßige Strukturen unterschiedlicher Formen mit maximal 1 mm Breite hergestellt und geprüft.
- [0057] Die Probe wird mit handelsüblichem Schmirgelpapier, das mit 1,3 kg Last aufgedrückt wird, in rotierender Bewegung abgerieben. Nach 1400 Umdrehungen werden die Veränderungen des Dekores in den 4 Stufen "sehr gut", "gut", "nicht gut" und "schlecht" eingeteilt, wobei der Test mit "nicht gut" auch nicht bestanden ist.
- [0058] Die gemessenen Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowohl über gute Haftfestigkeiten als auch über gute Säurebeständigkeit und vergleichsweise hohe Biegezugfestigkeiten (> 30 MPa) verfügen. Des wei-

DE 198 34 801 C 2

teren eignen sich die erfindungsgemäßen Gläser hervorragend zum Einbrand auf Gläser und Glaskeramiken, die Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptphase enthalten und eine niedrige Wärmedehnung von $< 2 \times 10^{-6}/K$ aufweisen, sowohl mit dem Keramisierungsprozeß (Primäreinbrand) als auch auf dem bereits umgewandelten Trägermaterial (Sekundäreinbrand). Die so eingebrannte Glasur-, Email- und Dekorschicht zeichnet sich durch eine geringe Abriebauffälligkeit auch in lichter Dekorausführung aus. Diese Kombination wird mit den Vergleichszusammensetzungen nicht erreicht. Die genannten Eigenschaften kommen denen PbO- und/oder CdO-haltiger Glasuren und Emails nahe. Darüber hinaus weisen die Zusammensetzungen gegenüber diesen aber deutlich verbesserte Fleckunempfindlichkeit und thermische Beständigkeit auf. Auch Glanz, Beständigkeit gegenüber basischen Reinigungsmitteln und Reinigungsverhalten nach üblichen und bekannten Standardmethoden zeigen, daß die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen in hervorragender Weise dafür geeignet sind, PbO- und CdO-haltige Gläser zu substituieren.

Tabelle 1

Glaszusammensetzung (in Gew.-%) und Eigenschaften

| Glas-Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|-----|------|-----|------|------|------|------|
| Li ₂ O | 2 | 3 | 2 | 3,3 | 4,6 | 1 | 1,1 |
| Na ₂ O | 4 | 2 | 4 | 4 | 4,1 | 4 | 9,2 |
| K ₂ O | 1 | 1 | - | - | - | - | 0,4 |
| MgO | 2 | - | 1 | 1 | 0,9 | - | - |
| CaO | - | - | - | 0,7 | 1,3 | - | - |
| SrO | 3 | - | 1 | 1,4 | 1,8 | - | - |
| BaO | - | 1 | - | - | - | - | 2,6 |
| ZnO | 3 | 1 | 2 | 1,1 | 0,2 | - | - |
| B ₂ O ₃ | 22 | 17 | 20 | 19,9 | 17,5 | 21 | 19,1 |
| Al ₂ O ₃ | 6 | 8,8 | 6,4 | 6 | 6 | 16 | 5 |
| La ₂ O ₃ | - | 1 | - | - | - | - | - |
| SiO ₂ | 55 | 61,4 | 61 | 60,5 | 60,3 | 54 | 62,4 |
| TiO ₂ | - | 2 | - | - | - | 1 | - |
| ZrO ₂ | 2 | - | - | 1 | 2,1 | 1 | - |
| SnO ₂ | - | - | 1 | - | - | - | - |
| P ₂ O ₅ | - | - | 1 | - | - | - | - |
| Sb ₂ O ₃ | - | 1,8 | - | - | - | - | - |
| F | - | - | 0,6 | 1,1 | 1,2 | 2 | 0,2 |
| T _g (°C) | 510 | 490 | 485 | 475 | 475 | 480 | 520 |
| E _w (°C) | 670 | 675 | 695 | 660 | 630 | 745 | 670 |
| V _A (°C) | 925 | 985 | 987 | 900 | 873 | 1144 | 933 |
| $\alpha_{20-300^\circ C}$ (10 ⁻⁶ /K) | 5,5 | 5,0 | 5,0 | 5,5 | 6,2 | 4,5 | 6,5 |

DE 198 34 801 C 2

Tabelle 2

Herstellung und Eigenschaften (Primäreinbrand)

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Glas-Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Pigment | 20 Gew.-% weiß _B | 20 Gew.-% weiß _{CM} | 20 Gew.-% weiß _{CM} | 20 Gew.-% weiß _B | 20 Gew.-% weiß _{CM} |
| Träger | Glas | Glas | Glas | Glas | Glas |
| Haftfestig. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. |
| Biegefest. (MPa) | 35 | 47 | 41 | 39 | 45 |
| Abrieb (Struktur) | sehr gut | sehr gut | sehr gut | gut | gut |

| Beispiel | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|-------------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Glas-Nr. | 5 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| Pigment | 20 Gew.-% grün | 20 Gew.-% braun | 20 Gew.-% schwarz | 20 Gew.-% weiß _B | 20 Gew.-% weiß _B |
| Träger | Glas | Glas | Glas | Glas | Glas |
| Haftfestig. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. |
| Biegefest. (MPa) | 42 | 40 | 78 | 45 | 39 |
| Abrieb (Struktur) | gut | gut | gut | nicht gut | nicht gut |

DE 198 34 801 C 2

Tabelle 2

Herstellung und Eigenschaften (Sekundäreinbrand)

| Beispiel | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Glas-Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Pigment | 20 Gew.-% weiß _B | 20 Gew.-% weiß _{CM} | 20 Gew.-% weiß _{CM} | 20 Gew.-% weiß _{CM} | 20 Gew.-% weiß _{CM} |
| Träger | Glaskeramik | Glaskeramik | Glaskeramik | Glaskeramik | Glaskeramik |
| Haftfestig. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. |
| Biegefest. (MPa) | 42 | 48 | 43 | 69 | 62 |
| Abrieb (Struktur) | sehr gut | sehr gut | sehr gut | gut | sehr gut |

| Beispiel | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|----------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| Glas-Nr. | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Pigment | 20 Gew.-% blau | 20 Gew.-% grün | 20 Gew.-% braun | 20 Gew.-% schwarz | 20 Gew.-% schwarz |
| Träger | Glaskeramik | Glaskeramik | Glaskeramik | Glaskeramik | Glaskeramik |
| Haftfestig. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. |
| Biegefest. (MPa) | 52 | 64 | 73 | 72 | 96 |
| Abrieb (Struktur) | sehr gut | sehr gut | sehr gut | sehr gut | sehr gut |

| Beispiel | 21 |
|----------------------|--------------------------------|
| Glas-Nr. | 8 |
| Pigment | 20 Gew.-% weiß _B |
| Träger | Glaskeramik |
| Haftfestig. | i.O. |
| Biegefest. (MPa) | 59 |
| Abrieb (Struktur) | nicht gut |

i. O. = in Ordnung

Patentansprüche

1. Blei- und cadmiumfreies Glas zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die nach der Kristallisation eine niedrige Wärmedehnung von weniger als $2 \times 10^{-6}/K$ zwischen 20 und 700°C aufwei-

DE 198 34 801 C 2

sen, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

| | | |
|----|---|-------------------------------------|
| | Li ₂ O | 0-6 |
| | Na ₂ O | 0-5 |
| 5 | K ₂ O | 0- < 2 |
| | ΣLi ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O | 2-12 |
| | MgO | 0-4 |
| | CaO | 0-4 |
| | SrO | 0-4 |
| 10 | BaO | 0-1 |
| | ZnO | 0- < 3 |
| | Al ₂ O ₃ | 3- < 10 |
| | B ₂ O ₃ | > 15-23 |
| | SiO ₂ | 50-65 |
| 15 | TiO ₂ | 0-4 |
| | ZrO ₂ | 0-4 |
| | F | 0-4, im Austausch gegen Sauerstoff, |

20 mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes, wobei das Glas zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren sowohl zum Primär- als auch zum Sekundäreinbrand geeignet ist, und sowohl die vollflächige als auch die lichte Glasur-, Email- oder Dekorschicht nach dem Einbrand eine geringe Abriebauffälligkeit besitzt.

2. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

| | | |
|----|---|------------------------------------|
| 25 | Li ₂ O | 1-5,8 |
| | Na ₂ O | 0-5 |
| | K ₂ O | 0- < 2 |
| | ΣLi ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O | 2-10 |
| | MgO | 0-3 |
| 30 | CaO | 0-4 |
| | SrO | 0-4 |
| | BaO | 0-1 |
| | ZnO | 0- < 3 |
| | Al ₂ O ₃ | 5- < 10 |
| 35 | B ₂ O ₃ | > 15-23 |
| | SiO ₂ | 51-65 |
| | TiO ₂ | 0-3 |
| | ZrO ₂ | 0-3 |
| | F | 0-3, im Austausch gegen Sauerstoff |

40 und mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes.

3. Glas nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

| | | |
|----|---|--------------------------------------|
| 45 | Li ₂ O | 3-5,5 |
| | Na ₂ O | 0-4,5 |
| | K ₂ O | 0- < 2 |
| | ΣLi ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O | 3-10 |
| | MgO | 0-2,5 |
| | CaO | 0,5-3,5 |
| 50 | SrO | 0,5-3,5 |
| | ZnO | 1,5- < 3 |
| | Al ₂ O ₃ | 5- < 10 |
| | B ₂ O ₃ | 18-23 |
| | SiO ₂ | 53-62 |
| 55 | ZrO ₂ | 0,5-2,5 |
| | F | 0-2,5, im Austausch gegen Sauerstoff |

und mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes.

60 4. Glas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch bis zu 3 Gew.-% eines oder mehrere der Oxide Sb₂O₃, SnO₂, La₂O₃, P₂O₅, wobei die Summe der Oxide kleiner als 5 Gew.-% ist.

5. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch ΣMgO + CaO + SrO + BaO 1-9 Gew.-%.

65 6. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten α_{20/300°C} von 3,8 bis 6,8 × 10⁻⁶/K, Transformationstemperaturen von 400-650°C, insbesondere von 425-590°C, Erweichungstemperaturen von 580-830°C, insbesondere von 600-780°C und Verarbeitungstemperaturen von 840-1100°C, insbesondere von 850-1050°C.

7. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas eine mittlere Korngröße < 10 µm, insbesondere < 5 µm aufweist.

DE 198 34 801 C 2

8. Verfahren zur Herstellung einer mit einem Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7 glasierten, emailierten und dekorierten Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbrennen der Glasur-, Email- oder Dekorschicht zusammen mit dem Keramisierungsprozeß des zu glasierenden, emailierenden und dekorierenden Glases zur Glaskeramik erfolgt (Primäreinbrand).
9. Verfahren zur Herstellung einer mit einem Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7 glasierten, emailierten und dekorierten Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbrennen der Glasur-, Email- oder Dekorschicht auf den bereits in Glaskeramik umgewandelten Träger erfolgt (Sekundäreinbrand). 5
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schichtdicke der Glasur-, Email- oder Dekorschicht nach dem Einbrand von $< 9 \mu\text{m}$, insbesondere $1 \mu\text{m}$ – $7 \mu\text{m}$ eingestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Biegezugfestigkeit sowohl der vollflächig als auch der licht dekorierten Glaskeramik nach dem Einbrand größer als 30 MPa ist. 10
12. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Glasieren, Emailieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die nach der Kristallisation Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase enthalten und eine niedrige Wärmedehnung von weniger als $2 \times 10^{-6}/\text{K}$ zwischen 20 und 700°C aufweisen. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -